

T 1/39/ALL

1/39/1

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

8193871

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 63191809 A2 19880809 <No. of Patents: 016
>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
CA 1300312	A1	19920505	CA 556716	A	19880118	
DE 3885912	C0	19940113	EP 88100454	A	19880114	
DE 3885912	T2	19940428	EP 88100454	A	19880114	
EP 277514	A2	19880810	EP 88100454	A	19880114	
EP 277514	A3	19910424	EP 88100454	A	19880114	
EP 277514	B1	19931201	EP 88100454	A	19880114	
HK 9500602	A	19950428	HK 602	A	19950420	
JP 63191809	A2	19880809	JP 8723889	A	19870204	(BASIC)
JP 95005668	B4	19950125	JP 8723889	A	19870204	
KR 9601217	B1	19960124	KR 881001	A	19880204	
SG 9590591	A2	19950901	SG 9590591	A	19950331	
US 4981938	A	19910101	US 150309	A	19880129	
CZ 8800680	A3	19950816	CZ 88680	A	19880203	
CZ 280351	B6	19951213	CZ 88680	A	19880203	
SK 8800680	A3	19971210	SK 88680	A	19880203	
SK 278649	B6	19971210	SK 88680	A	19880203	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8723889 A 19870204
SG 9590591 A 19950331

PATENT FAMILY:

CANADA (CA)

Patent (No,Kind,Date): CA 1300312 A1 19920505
HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (English; French)
Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): CA 556716 A 19880118
National Class: * D34020624 M
IPC: * C08F-010/06
CA Abstract No: * 109(24)211643U
Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: English

CZECH REPUBLIC (CZ)

Patent (No,Kind,Date): CZ 8800680 A3 19950816
PROCESS FOR PREPARING HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (Czech; English)
Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)

Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): CZ 88680 A 19880203
IPC: * C08F-110/06
CA Abstract No: * 109(24)211643U
Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: Czech; Slovak
Patent (No,Kind,Date): CZ 280351 B6 19951213
PROCESS FOR PREPARING HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (Czech; English)
Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): CZ 88680 A 19880203
IPC: * C08F-110/06
CA Abstract No: * 109(24)211643U
Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: Czech; Slovak

GERMANY (DE)

Patent (No,Kind,Date): DE 3885912 C0 19940113
HOCHKRISTALLINES POLYPROPYLEN. (German)
Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): EP 88100454 A 19880114
IPC: * C08F-010/06
CA Abstract No: * 109(24)211643U
Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: German
Patent (No,Kind,Date): DE 3885912 T2 19940428
HOCHKRISTALLINES POLYPROPYLEN. (German)
Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): EP 88100454 A 19880114
IPC: * C08F-010/06
CA Abstract No: * 109(24)211643U
Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: German

GERMANY (DE)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
DE 3885912 P 19940113 DE REF CORRESPONDS TO (ENTSPRICHT)
EP 277514 P 19940113
DE 3885912 P 19940428 DE 8373 TRANSLATION OF PATENT
DOCUMENT OF EUROPEAN PATENT WAS RECEIVED AND

HAS BEEN PUBLISHED (UEBERSETZUNG DER
PATENTSCHRIFT DES EUROPÄISCHEN PATENTES IST
EINGEGANGEN UND VEROEFFENTLICHT WORDEN)
DE 3885912 P 19950105 DE 8364 NO OPPOSITION DURING TERM OF
OPPOSITION (EINSPRUCHSFRIST ABGELAUFEN OHNE
DASS EINSPRUCH ERHOBEN WURDE)

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Patent (No,Kind,Date): EP 277514 A2 19880810
HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (English; French; German)
Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
Author (Inventor): HANARI TOHRU; NAMIKI ICHIRO; MORI KINYA; CHIBA
HIROMASA; MATSUDA KIYOSHI
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): EP 88100454 A 19880114
Designated States: (National) BE; DE; FR; GB; IT; NL
IPC: * C08F-010/06
Derwent WPI Acc No: ; C 88-221380
Language of Document: English
Patent (No,Kind,Date): EP 277514 A3 19910424
HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (English; French; German)
Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
Author (Inventor): HANARI TOHRU; NAMIKI ICHIRO; MORI KINYA; CHIBA
HIROMASA; MATSUDA KIYOSHI
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): EP 88100454 A 19880114
Designated States: (National) BE; DE; FR; GB; IT; NL
IPC: * C08F-010/06
CA Abstract No: * 109(24)211643U
Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: English
Patent (No,Kind,Date): EP 277514 B1 19931201
HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (English; French; German)
Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): EP 88100454 A 19880114
Designated States: (National) BE; DE; FR; GB; IT; NL
IPC: * C08F-010/06
CA Abstract No: * 109(24)211643U
Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: English

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
EP 277514 P 19870204 EP AA PRIORITY (PATENT
APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG))
JP 8723889 A 19870204
EP 277514 P 19880114 EP AE EP-APPLICATION

(EUROPAEISCHE ANMELDUNG)
 EP 88100454 A 19880114

EP 277514	P	19880810	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES IN AN APPLICATION WITHOUT SEARCH REPORT (IN EINER ANMELDUNG OHNE RECHERCHENBERICHT BENANNTE VERTRAGSSTAATEN)
EP 277514	P	19880810	EP A2	PUBLICATION OF APPLICATION WITHOUT SEARCH REPORT (VEROEFFENTLICHUNG DER ANMELDUNG OHNE RECHERCHENBERICHT)
EP 277514	P	19880810	EP 17P	REQUEST FOR EXAMINATION FILED (PRUEFUNGSANTRAG GESTELLT)
EP 277514	P	19910424	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES IN A SEARCH REPORT (IN EINEM RECHERCHENBERICHT BENANNTE VERTRAGSSTAATEN)

BE DE FR GB IT NL

EP 277514	P	19910424	EP A3	SEPARATE PUBLICATION OF THE SEARCH REPORT (ART. 93) (GESONDERTE VEROEFFENTLICHUNG DES RECHERCHENBERICHTS (ART. 93))
EP 277514	P	19921216	EP 17Q	FIRST EXAMINATION REPORT (ERSTER PRUEFUNGSBESCHIED) 921103
EP 277514	P	19931201	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES MENTIONED IN A PATENT SPECIFICATION (IN EINER PATENTSCHRIFT ANGEFUEHRTE BENANNTE VERTRAGSSTAATEN)

BE DE FR GB IT NL

EP 277514	P	19931201	EP B1	PATENT SPECIFICATION (PATENTSCHRIFT)
EP 277514	P	19940113	EP REF	CORRESPONDS TO: (ENTSPRICHT)

DE 3885912 P 19940113

EP 277514	P	19940114	EP ET	FR: TRANSLATION FILED (FR: TRADUCTION A ETE REMISE)
EP 277514	P	19940222	EP ITF	IT: TRANSLATION FOR AN EP PATENT FILED (IT: DEPOSITO TRADUZIONE DI BREVETTO EUROPEO)

NOTARBARTOLO & GERVAZI S.R.L.

EP 277514	P	19941123	EP 26N	NO OPPOSITION FILED (KEIN EINSPRUCH EINGELEGT)
EP 277514	P	20020101	GB IF02/REG	EUROPEAN PATENT IN FORCE AS OF 2002-01-01

HONG KONG (HK)

Patent (No,Kind,Date): HK 9500602 A 19950428
 HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE. (English)
 Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
 Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA (JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KLYOSHI (JP)
 Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
 Applic (No,Kind,Date): HK 602 A 19950420
 IPC: * C08F-010/06
 CA Abstract No: * 109(24)211643U

Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: English

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 63191809 A2 19880809
HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (English)
Patent Assignee: CHISSO CORP
Author (Inventor): HANARI TORU; NAMIKI ICHIRO; MORI KINYA; CHIBA
HIROMASA; MATSUDA KIYOSHI
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
IPC: * C08F-010/06; C08F-004/64
JAPIO Reference No: ; 120472C000095
Language of Document: Japanese
Patent (No,Kind,Date): JP 95005668 B4 19950125
Patent Assignee: CHISSO CORP
Author (Inventor): HANARI TOORU; NAMIKI ICHIRO; MORI KINYA; CHIBA
HIROMASA; MATSUDA KYOSHI
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
IPC: * C08F-010/06; C08F-004/64
Language of Document: Japanese

KOREA, REPUBLIC (KR)

Patent (No,Kind,Date): KR 9601217 B1 19960124
HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (English)
Patent Assignee: CHISSO K K (JP)
Author (Inventor): TOHRU HANARI (JP); ICHIRO NAMIKI (JP); KINYA MORI
(JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): KR 881001 A 19880204
IPC: * C08F-010/06; C08F-004/64
CA Abstract No: * 109(24)211643U
Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: Korean

SLOVAKIA (SK)

Patent (No,Kind,Date): SK 8800680 A3 19971210
METHOD FOR PRODUCING THE CRYSTALLINE POLYPROPYLENE HAVING A HIGH
STEREOREGULARITY (English)
Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)
Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204
Applic (No,Kind,Date): SK 88680 A 19880203
IPC: * C08F-010/06
CA Abstract No: * 109(24)211643U
Derwent WPI Acc No: * C 88-221380
JAPIO Reference No: * 120472C000095
Language of Document: Slovak
Patent (No,Kind,Date): SK 278649 B6 19971210

METHOD FOR PRODUCING THE CRYSTALLINE POLYPROPYLENE HAVING A HIGH
STEREOREGULARITY (English)

Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)

Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204

Applic (No,Kind,Date): SK 88680 A 19880203

IPC: * C08F-010/06

CA Abstract No: * 109(24)211643U

Derwent WPI Acc No: * C 88-221380

JAPIO Reference No: * 120472C000095

Language of Document: Slovak

SINGAPORE (SG)

Patent (No,Kind,Date): SG 9590591 A2 19950901

HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (English)

Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)

Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)

Priority (No,Kind,Date): SG 9590591 A 19950331; JP 8723889 A
19870204

Applic (No,Kind,Date): SG 9590591 A 19950331

IPC: * C08F-010/06

CA Abstract No: * 109(24)211643U

Derwent WPI Acc No: * C 88-221380

JAPIO Reference No: * 120472C000095

Language of Document: English

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 4981938 A 19910101

HIGHLY CRYSTALLINE POLYPROPYLENE (English)

Patent Assignee: CHISSO CORP (JP)

Author (Inventor): HANARI TOHRU (JP); NAMIKI ICHIRO (JP); MORI KINYA
(JP); CHIBA HIROMASA (JP); MATSUDA KIYOSHI (JP)

Priority (No,Kind,Date): JP 8723889 A 19870204

Applic (No,Kind,Date): US 150309 A 19880129

National Class: * 526351000; 524582000; 524583000; 524584000;
525323000; 526142000; 526904000; 526905000

IPC: * C08F-010/06

CA Abstract No: * 109(24)211643U

Derwent WPI Acc No: * C 88-221380

JAPIO Reference No: * 120472C000095

Language of Document: English

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

US 4981938	P	19870204	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 8723889 A	19870204
US 4981938	P	19880129	US AE	APPLICATION DATA (PATENT)
			(APPL. DATA (PATENT))	
			US 150309 A	19880129
US 4981938	P	19880129	US AS02	ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST CHISSO CORPORATION, 6-32, NAKANOSHIMA

3-CHOME, KITAKU, OSAKA, JAPAN A ORGANIZATI ;
HANARI, TOHRU : 19871229; NAMIKI, ICHIRO :
19871229; MORI, KINYA : 19871229; CHIBA,
HIROMASA : 19871229; MATSUDA, KIYOSH :
19871229

US 4981938	P	19910101	US A	PATENT
US 4981938	P	19920825	US CC	CERTIFICATE OF CORRECTION

?



⑲ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 F 10/06

⑧⑦ EP 0 277 514 B1

⑩ DE 38 85 912 T 2

- | | |
|--|--------------|
| ②① Deutsches Aktenzeichen: | 38 85 912.2 |
| ⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen: | 88 100 454.3 |
| ⑧⑥ Europäischer Anmeldetag: | 14. 1. 88 |
| ⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: | 10. 8. 88 |
| ⑧⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: | 1. 12. 93 |
| ④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: | 28. 4. 94 |

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

04.02.87 JP 23889/87

⑦③ Patentinhaber:

Chisso Corp., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Ritter und Edler
von Fischern, B., Dipl.-Ing.; Kolb, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Nette, A., Rechtsanw.,
81925 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

⑦② Erfinder:

Hanari, Tohru, Chibaken, JP; Namiki, Ichiro,
Chibaken, JP; Mori, Kinya, Chibashi Chibaken, JP;
Chiba, Hiromasa, Ichiharashi Chibaken, JP;
Matsuda, Kiyoshi, Ichiharashi Chibaken, JP

⑤④ Hochkristallines Polypropylen.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 38 85 912 T 2

DE 38 85 912 T 2

Europäische Patentanmeldung
Nr. 88 100 454.3-2109

29. Dez. 1993
46 749 o/fi
[2637a]

B E S C H R E I B U N G

1. Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein hochkristallines Polypropylen. Sie betrifft insbesondere ein Polypropylen mit einer extrem hohen Kristallinität, und zwar auch dann, wenn man irgendein Additiv, welches Kristallinität erhöht, wie ein Kernbildungsmittel, nicht zugibt.

2. Beschreibung des Standes der Technik

Kristallines Polypropylen (nachfolgend als "PP" bezeichnet) als ein thermoplastisches Harz wird mit Eigenschaften für allgemeine Zwecke zur Verfügung gestellt und ist dann geeignet für Automobilteile, für häusliche Anwendungen, Fasern, Lebensmittelverpackungsmaterialien und dergl., geeignet und hat auch ausgezeichnete physikalische Eigenschaften (wie mechanische Festigkeit, Steifheit, Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit und elektrische Eigenschaften), und man kann ihm auch eine hohe Schlagfestigkeit zusätzlich zu den vorher erwähnten physikalischen Eigenschaften durch Blockcopolymerisation verleihen; infolgedessen ist der Bedarf hierfür in den letzten Jahren merklich angestiegen.

Diese Eigenschaften sind jedoch noch nicht voll befriedigend hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten, und deswegen ist die Verwendung noch beschränkt. Beispielsweise ist die Steifheit von spritzgegossenen Produkten, die aus PP erhalten wurden, insbesondere die Steifheit bei höheren Temperaturen in der Nähe von 80°C gegenüber solchen Formkörpern aus Polystyrol, ABS-Harz usw., schlechter und auch die Wärmedeformationsbeständigkeits-Temperatur ist niedrig. Weiterhin sind auf dem Gebiet der Folien und Fasern Polyesterharze PP hinsichtlich der Zähigkeit überlegen. Wenn es daher möglich ist, einem sehr billigen PP das gleiche Ausmaß an Eigenschaften hinsichtlich der Steifheit, wie bei den vorgenannten Harzen zu verleihen, oder eine Steifheit zu verleihen, die die Lücke zwischen PP und diesen Harzen ausfüllt, dann kann man erwarten, daß die Verwendung von PP für industrielle Produkte oder industriengefertigte Teile für Automobile oder häusliche Anwendungen weiter ausgedehnt werden kann. Durch Erhöhung der Steifigkeit ist es möglich, Formkörper herzustellen mit einer dünneren Wandstärke unter Beibehaltung der gleichen Festigkeit, und dies spart Material. Auf dem Gebiet der Lebensmittelverpackung ist es möglich, weil ein hochsteifes Material eine geringe Schrumpfung selbst bei hohen Temperaturen zeigt, die Trocknungszeit für Druckfarben auf der Oberfläche eines Films zu verringern, indem man die sekundäre Verarbeitungstemperatur erhöht und dadurch die Betriebseffizienz aufgrund einer Beschleunigung der Produktionslinie verbessert. Auf dem Gebiet der Fasern, wie Baumwolle für Bettücher oder Decken kann man durch Erhöhen der Flauschigkeit der Faser Effekte erwarten, bei denen der Griff der Fasern verbessert wird, die elastischen Rückstellungseigenschaften erhöht und der

Rückgang der Elastizität vermindert wird. Alle diese Dinge können durch eine Erhöhung der Steifigkeit von PP erzielt werden.

Beim Stand der Technik zum Erhöhen der Steifigkeit von Formkörpern aus PP ist ein Verfahren bekannt, bei dem man organische Kernbildungsmittel, wie Aluminium-p-tert.-butylbenzoat, 1,3,2,4-Dibenzylidensorbit zu PP gibt und anschließend die Mischung formt. Bei einem anderen Verfahren werden verschiedene anorganische Füllstoffe, wie Talkum, Calciumcarbonat, Glimmer, Bariumsulfat, Asbest, Calciumsilicat zugegeben und dann geformt. Das erstere Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß nicht nur die Kosten hoch sind sondern, daß auch der Glanz, die Schlagfestigkeit, die Zugfestigkeit und die Dehnung vermindert werden, während bei dem letzteren Verfahren die Nachteile auftreten, daß die leichtgewichtigen Eigenschaften und die Transparenz, die beide spezifisch für PP sind, nicht nur geschädigt werden, sondern daß auch die Schlagfestigkeit, der Glanz, das Aussehen, die Zugdehnung und die Verarbeitbarkeit verschlechtert werden. Weiterhin sind Verfahren zur Erzielung eines hochsteifen PP's ohne Zugabe von Kernbildungsmittel oder anorganischen Füllstoffen aus den japanischen Auslegeschriften Sho 57-47305/1982, Sho 59-22131/1984 bekannt, aber alle die dort offenbarten PP's zeigen eine zu geringere Kristallinität, um eine hohe Steifheit zu entwickeln.

In GB-A-2124240 wird ein isotaktisches Polypropylen für Formkörper beschrieben, bei dem man ein ähnliches Katalysatorsystem verwendet wie bei der vorliegenden Erfindung. Das in GB-A-2124240 angewendete

Polymerisationsverfahren ist jedoch verschieden, und darum sind auch die Eigenschaften des durch dieses unterschiedliche Verfahren erhaltenen Polypropylens verschieden. Dies wird durch die Vergleichsbeispiele der vorliegenden Erfindung offensichtlich.

Die vorliegenden Erfinder haben deshalb gründliche Forschungen für die Herstellung von PP durchgeführt, um Formkörper mit einer hohen Steifheit zu entwickeln und zwar auch dann, wenn ein Beschleuniger für eine hohe Steifheit, wie Füllstoffe, z.B. Talkum oder Zusätze, z.B. Kernbildungsmittel, nicht zugegeben werden und auch dann, wenn übliche Formbedingungen und nicht spezielle Formbedingungen angewendet werden. Als Ergebnis wurde gefunden, daß ein PP mit speziellen Eigenschaften eine bisher nie beobachtete hohe Kristallinität beim Verformen zu verschiedenen Formkörpern aufweist, eine hohe Steifigkeit entwickelt und basierend darauf, wurde die Erfindung gemacht.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, daß es eine Aufgabe der Erfindung ist, ein hochkristallines PP zur Verfügung zu stellen, aus dem man Formkörper mit hoher Steifheit herstellen kann.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein hochkristallines PP zur Verfügung zu stellen, das man für solche Anwendungen einsetzen kann, bei dem man übliche PP's bisher nicht verwendete.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein hochkristallines Polypropylen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Bedingungen (A) und (B) erfüllt:

- (A) seine Fließfähigkeit (MFR) und sein Extinktionsverhältnis entsprechend der Methode der Infrarotabsorptionsspektren (IR-tau; das Extinktionsverhältnis der Wellennummer von Infrarotstrahlen von 997 cm^{-1} zu denen von 973 cm^{-1} , d.h. A_{997}/A_{973}) entspricht der Gleichung $\text{IR-tau} \geq 0,0203 \log \text{MFR} + 0,950$ und seine Fließfähigkeit liegt im Bereich von 0,1 bis 200; und
- (B) wird eine verdünnte Lösung des Polypropylens, gelöst in Xylol in einer Konzentration von 0,2 Gew.-%/Vol.-% langsam mit einer Geschwindigkeit von 5°C/h unter Rühren und mit einer Umdrehungszahl von 300 Umdrehungen/Min. gekühlt, dann hat eine anfangs-niedergeschlagene Komponente von 2 bis 3 Gew.-% einen IR- tau-Wert von 0,97 oder mehr, und das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht (M_{w1}) der niedergeschlagenen Komponente und das (M_{wo}) des Polypropylens hat ein Verhältnis (M_{w1}/M_{wo}) von 3 oder mehr.

Die Erfindung wird nachfolgend ausführlich beschrieben.

Das vorliegende hochkristalline PP hat eine Fließfähigkeit (MFR, g/10 Min., 230°C) im Bereich von 0,1 bis 200. Ist der MFR weniger als 0,1, dann ist die Fluidität des PP's beim Schmelzen nicht ausreichend, und wenn sie 200 übersteigt, dann haben die Formkörper eine nichtausreichende Festigkeit. Das wesentlichste Merkmal des erfindungsgemäßen hochkristallinen PP's besteht darin, daß es einen hohen IR-tau-Wert hat, und auch eine später noch beschriebene spezielle Komponente aufweist.

Eines der Anzeichen der primären Struktur des verwendeten PP's zum Definieren des hochkristallinen PP's ist IR-tau. Im Stand der Technik, wie in den japanischen Auslegeschriften Sho 58-104905/1983 und Sho 59-22913/1984 wird als eine Bedingung zur Erzielung eines hochsteifen PP's eine Bedingung erwähnt, daß das isotaktische Verhältnis gemessen mittels ^{13}C NMR auf einem hohen Niveau liegen muß. Diese Verhältnis bezieht sich auf die Isotaktizität, ausgedrückt durch 5 isotaktische Ketten (5 isotaktische Ketten werden als Monomereinheiten gezählt), während IR-tau auf die Isotaktizität, ausgedrückt durch 10 oder mehr isotaktische Ketten, sich bezieht, wie nachfolgend beschrieben wird. Im Vergleich zu dem isotaktischen Pentaden-Verhältnis mittels ^{13}C NMR, ist IR-tau ein Anzeichen für die Quantität einer vorliegenden längeren isotaktische Kette und ist am besten geeignet, um die primäre Struktur eines hochkristallinen PP's zu definieren.

Dieses IR-tau bezieht sich auf ein Extinktionsverhältnis bei einer Wellenzahl von 997 cm^{-1} des Infrarotspektrums zu dem einer Wellenzahl von 973 cm^{-1} , also

(A_{997}/A_{973}) . Die Beziehung zwischen diesem IR-tau und der Helix-Struktur primäre Struktur, insbesondere der isotaktischen Kette, wurde schon wie folgt aufgeklärt:

Isotaktisches PP kristallisiert mit einer Helix-Struktur und je höher die Isotaktizität von PP ist (d.h. je größer die Menge von langen isotaktischen Ketten ist), umso weniger wird der Aufbau der Helix gestört; infolgedessen nimmt des Kristallinität zu.

Die Infrarotabsorption bei 997 cm^{-1} weist folgendes spezielles Merkmal auf:

Das obige Absorptionsspektrum wird hauptlich der C-C-Streckvibration im Skelett zugeordnet (H. Tadokoro et al, J. Chem. Phys., 42, 1432 ('65)), wobei das Absorptionsspektrum sich im festen Zustand im Falle von isotaktischem PP entwickelt, während es im geschmolzenen Zustand ausgelöscht wird. Andererseits entwickelt es sich im Falle von ataktischem PP nicht einmal im festen Zustand. Aufgrund dieser Tatsachen wurde die obige Absorption als ein Anzeichen dafür gewertete, welches direkt den Anteil der isotaktischen Helix anzeigt (T.Miyazawa, Polym.-Brief, 2, 847 ('64)). Weiterhin wurde auch bestätigt, daß sich dieses Absorptionsspektrum entwickelt, wenn die Länge der isotaktischen Kette 10 oder mehr erreicht (T. Miyazawa und H. Inagaki, J. Polym. Sci., A-2, 7, 963 ('69)). Das Absorptionsspektrum bei 973 cm^{-1} hat das nachfolgende spezielle Merkmal und gibt weder eine spezifische Stereoregularität noch eine Helix-Struktur an, und wird infolgedessen als ein inneres Standardabsorptionsspektrum für IR-tau angewendet:

Diese Absorptionsspektrum wird der Streckvibration von C-C der Skelettkohlenstoffe von PP zugeordnet, aber zum Unterschied von dem Absorptionsspektrum bei 997 cm^{-1} wird es auch nicht im geschmolzenen Zustand von PP ausgelöscht (T. Miyazawa und H. Inagaki, J. Polym. Sci., A-2, 7, 963, ('69)). Hinsichtlich dieses Absorptionsspektrums wurde auch bestätigt, daß sich die Polypropylenketten in Kopf-Fuß-Anordnung verbinden, und daß das Absorptionsspektrum sich entwickelt, wenn die Kettenlänge 5 oder mehr beträgt (T. Miyazawa und H. Inagaki, J. Polym. Sci., A-2, 7, 963 ('69)). Um IR-tau zu dem Anteil an langen isotaktischen Ketten in Beziehung zu bringen, ist es erforderlich, daß die isotaktische Kette in einer Probe in größtmöglichem Maße eine Helix-Struktur

annimmt, und infolgedessen ist es wichtig, die Kristallisationsbedingungen zu der Zeit der Probepreparation genau einzustellen und eine ausreichende Temperung vorzunehmen (R.H. Hughes, J. Appl. Polym. Sci, 13, 417 ('69)). Hinsichtlich der Meßbedingungen in Bezug auf die IR-tau-Messungsmethoden der vorliegenden Erfindung, wurden diese Bedingungen ausreichend in Betracht gezogen.

Da weiterhin der IR-tau in Abhängigkeit vom MFR variiert, ist es für das hochkristalline PP gemäß der Erfindung erforderlich, daß es der Gleichung
$$\text{IR-tau} \geq 0,0203 \log \text{MFR} + 0,950$$
 entspricht. IR-tau-Werte von weniger als vorher angegeben liegen in dem Bereich von IR-tau-Werten von PP üblicher Kristallinität. Die obere Grenze ist nicht besonders begrenzt, wenn jedoch der IR-tau-Wert zu hoch ist, dann ist für ein zum Recken bestimmtes PP die Reckeigenschaft ungenügend.

Weiterhin weist das erfindungsgemäße hochkristalline PP eine neue primäre Struktur auf, enthaltend eine Komponente, die eine überraschende Kernbildungswirksamkeit hat. Dies wurde durch die Tatsache bestätigt, daß eine zuerst niedergeschlagene Komponente (nachfolgend als "erste Fraktion" bezeichnet) von dem hochkristallinen PP nach einer Rührfraktionierungs-Technik, die später erwähnt wird, abgetrennt wird, und wenn man diese erste Fraktion zu einem PP mit üblicher Kristallinität zugibt, dann wird die Kristallinität des üblichen PP merklich verbessert, obwohl das Niveau der erhaltenen Kristallinität nicht das des erfindungsgemäßen hochkristallinen PP's erreicht. Das spezifische Merkmal dieser Komponente hinsichtlich der Primärstruktur ist wie folgt:

Die erste Fraktion in einer Menge von 2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Probe, wie sie bei der Bestimmung gemäß der später erwähnten Rührfraktionsierungs-Technik erhalten wird, hat einen IR-tau von 0,97 oder mehr, und das Verhältnis (M_{w1}/M_{w0}) des gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewichts (M_{w1}) der ersten Fraktion zu dem (M_{w0}) des ursprünglich unfractionierten PP beträgt 3 oder mehr. Ist der IR-tau-Wert der ersten Fraktion kleiner als 0,97, dann ist das erhaltene PP ein PP, das eine übliche Kristallinität zeigt. Die obere Grenze ist nicht besonders begrenzt, und es ist nicht klar, in welchem Maß sich die obere Grenze erstrecken kann (der IR-tau-Wert von 100 %-igem isotakischen PP wurde noch nie berichtet). Wenn weiterhin die erste Fraktion ein Verhältnis des gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewichtes (M_{w1}) zu dem (M_{w0}) der ursprünglich unfractionierten Probe von weniger als 3 hat, dann bewirkt die Zugabe einer solchen ersten Fraktion zu üblichem PP keine Wirkung hinsichtlich der Verbesserung der Kristallinität des erhaltenen PP. Die obere Grenze des Verhältnisses M_{w1} zu M_{w0} ist nicht besonders begrenzt, und es ist auch unklar, wie weit die obere Grenze geht.

Zu dem erfindungsgemäßen hochkristallinen PP können verschiedene Additive, wie sie zu üblichem PP zugegeben werden, zugegeben werden, z.B. ein Antioxidans, Wärmestabilisator, UV-Absorptionsmittel, UV-Absorptionsmittel, Antiblockmittel, antistatische Mittel, Metalldesaktivatoren, Neutralisationsmittel, wie Metallseifen, Dispergiermittel, Farbstoff, Schmiermittel, verschiedene anorganische Füllstoffe (z.B. Talkum und Glimmer), Polyethylen (hergestellt nach einem Niedrig-,

Mittel- oder Hochdruckverfahren),
Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR),
Ethylen-Propylen-Blockcopolymer.

Das hochkristalline PP kann beispielsweise hergestellt werden unter Verwendung eines sogenannten Ziegler-Natta-Katalysators, d.h. einer Kombination einer Ti-enthaltenden festen Komponente (einer festen Verbindung, die sich hauptsächlich aus TiCl_3 oder einer festen Verbindung, bei welcher TiCl_4 auf einen Träger, wie MgCl_2 aufgebracht ist, zusammensetzt) mit einer Aluminium-organischen Verbindung, oder in einigen Fällen unter Verwendung einer Kombination der vorerwähnten zwei Komponenten mit einem Elektronendonator als dritte Katalysatorkomponente, und auch indem man ein Polymerisationsverfahren anwendet, bei dem in einer Teilstufe Propylen unter speziellen Bedingungen polymerisiert wird, z.B. bei einer verhältnismäßig niedrigen Polymerisationstemperatur (wie Raumtemperatur bis etwa 60°C) und im wesentlichen in Abwesenheit von Molekulargewichts-Modifizierungsmittel (gewöhnlich Wasserstoffgas), gemäß einer Aufschlammungspolymerisation, die in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt wird, einer Substanzpolymerisation, bei der man Propylen selbst als Lösungsmittel verwendet, mittels einer Gasphasenpolymerisation unter Verwendung von hauptsächlich Propylengas. Weiterhin kann man auch ein Verfahren anwenden, bei dem man eine große Menge eines aromatischen Carbonsäureesters, wie Methyl-p-toluylat und Methyl-p-anisat als dritte Katalysatorkomponente verwendet werden. In diesem Fall umfaßt das Verfahren eine Stufe, bei welcher Propylen bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur von 60 bis 75°C polymerisiert wird und in Gegenwart einer gewissen Menge eines

Molekulargewichts-Modifizierungsmittels. Bei diesem Verfahren nimmt man an, daß durch die Zugabe eines aromatischen Carboxylsäureesters die Molekulargewichtsverteilung des gebildeten PP verbreitert und auch die Stereoregularität in einem großen Maße verbessert wird.

Das erfindungsgemäße hochkristalline PP weist eine neue Primärstruktur auf, die bei einem üblichen PP noch nie vorgelegen hat, und diese Primärstruktur zeigt eine extrem hohe Kristallinität, wie man sie noch nie beobachtet hat. Beispielsweise weist das erfindungsgemäße hochkristalline PP das folgende charakteristische Schmelz- und Kristallisationsverhalten auf:

- (i) der Kristallisationsgrad ist hoch;
- (ii) die Zahl der erzeugten kristallinen Kerne ist groß;
- (iii) die Wachstumsgeschwindigkeit von Spheruliten ist hoch;
- (iv) die Kristallinität ist hoch, und die Dichte des Feststoffes ist hoch;
- (v) der Schmelzpunkt ist hoch und
- (vi) die Temperatur, bei welcher die Kristallisation beim Senken der Temperatur eintritt, und die Spitzentemperatur, gemessen mittels einer DSC-Vorrichtung sind hoch.

Wird ein PP mit einer solchen Kristallinität geformt und verarbeitet, dann ist es möglich, merklich die mechanischen Eigenschaften des erhaltenen Formkörpers zu verbessern, und es werden auch merklich die Kosten der Formgebung und der Verarbeitung im Vergleich zu einem üblichen PP verringert:

- (i) die geformten und verarbeiteten Produkte sind steif, und ein fester Griff kann sichergestellt werden;
- (ii) es ist möglich, die Formkörper dünner auszubilden;
- (iii) die Wärmedeformation und die Wärmeerweichung bei hoher Temperatur ist verringert;
- (iv) die Oberfläche zeigt eine hohe Härte und eine überlegene Beständigkeit gegen Oberflächenverkratzung;
- (v) die Deformierung unter Belastung tritt nur schwer ein;
- (vi) die chemische Beständigkeit wird verbessert;
- (vii) der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient ist gering;
- (viii) die reckverformten und verarbeiteten Produkte zeigen einen niedrigen Prozentsatz des Wärmeschrumpfes und
- (ix) zu der Zeit der Sekundärverarbeitung unter Erhitzen ist eine Verarbeitung bei höheren Temperaturen, als man sie bisher angewendet hat, möglich; infolgedessen kann man den Produktionszyklus schneller machen.

Aufgrund der vorerwähnten Verbesserungen beim Verhalten von geformten und verarbeiteten Produkten kann man das hochkristalline PP konkret für das Gebiet von industriellen Teilen und Produkten auf dem Automobilsektor und für den Hausgebrauch einsetzen. Dadurch, daß man Polystyrol oder ABS-Harze, die man bisher auf diesen Gebieten verwendet hat, durch das billige hochkristalline PP ersetzen kann, können die Kosten der Endprodukte verringert werden.

Eine der Wirkungen der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß man den Grad der Steifheit von PP bis auf das Niveau von Polystyrol oder ABS-Harz, was mit üblichem PP bisher nicht möglich war, erhöhen kann, und daß man die Anwendungsmöglichkeiten von PP gegenüber diesen Harzen verbreitern kann. Man kann deshalb erwarten, daß man das PP für wärmebeständige Teile und für dünne und hochsteife Teile, wie sie nachfolgend aufgezählt werden, verwenden kann:

- (i) Gehäuse für Autoheizungen, Verteilerkappen für Automobilteile und Rückseiten für Fernsehapparate, für Leuchten, Abdeckung für elektrische Reiskocher und für Haushaltsgeräte;
- (ii) Abdeckplatten, Gemüseboxen in Kühlschränken, hochsteife Teile, wie beim Tank, eine Abdeckung einer Kontrollbox oder ein Pulsator in einer elektrischen Waschmaschine;
- (iii) für Teile, bei denen Wärmebeständigkeit oder eine hohe Steifheit wichtig ist, wie dem Propeller in einem Föhn, eine Duschecke, Abdeckhaube, ein Aktenkoffer, ein Gehäuse für elektronische Teile, ein Gehäuse zum Aufbewahren von Gemälden und Teile für tägliche Gebrauchsgegenstände im Sanitärbereich, z.B. Zahnbürstengriff oder Haarbürstengriff, Toilettensitz und Toilettenartikel;
- (iv) biaxial orientierte Filme, gegossene Filme, Flachgarn, Monofilaments, Bänder und Platten für Lebensmittelschalen.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend ausführlich mittels der Beispiele beschrieben. Die Messung der

vorerwähnten primären Strukturen und die Messung der physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Formkörper wurde nach den folgenden Methoden durchgeführt:

1) Meßmethode für IR-tau:

Eine Probe wurde zu einem Film geformt, indem man sie eine Minute erhitzte und eine Minute mittels einer Preßformvorrichtung auf 200°C erhitzte, und dann den Film unmittelbar darauf auf 20°C wasserkühlte unter Erhalt eines Films mit einer Dicke von etwa 40 µm. Der Film wurde dann in ein Temperrohr gelegt, es wurde im Vakuum abgesaugt und anschließend in einem Ölbad eine Stunde bei 135°C getempert. Drei kleine Filme wurden aus dem getemperten Film herausgeschnitten und anschließend wurden die Extinktionsverhältnisse (A_{997}/A_{979}) bei 997 cm⁻¹ und 973 cm⁻¹ mit dem entsprechenden Kleinfilm als Probe gemessen, um den Durchschnittswert für die Verhältnisse als IR-tau-Werte zu erhalten. Die Messung der Durchschnittswerte wurde mittels eines Infrarotspektrophotometers vom Perkin-Elmer 783-Typ durchgeführt.

2) Fraktionierungsmethode der "ersten Fraktion":

In einen Ein-Liter-Dreihalskolben wurde PP (1,8 g) und Xylol (900 ml) vorgelegt und dann wurde ein phenolisches Antioxidans (0,9 g) zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren (Rührschaufeln: halbrunde Schaufelblätter aus Teflon) erwärmt, bis sie sich vollständig auflöste, und dann wurde nach dem Auflösen allmählich mit einer Umdrehungszahl von 300 Umdrehungen/Min. gekühlt und die Temperatur der Xylollösung mit einer Geschwindigkeit von 5°C/h gesenkt, bis die Lösungstemperatur 100°C oder weniger erreichte. Es begann eine Polymerabscheidung an den Rührschaufeln, und wenn die Abscheidung 2 oder 3

Gew.-% erreichte, wurde das Rühren abgebrochen, und der an den Rührschaufeln anhaftende Niederschlag wurde gewonnen.

3) Meßmethode des gewichtsdurchschnittlichen
Molekulargewichts:

Das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht wurde mittels eines Gelpermeationschromatographen (150C-Typ (Handelsname), hergestellt von Waters Company; Meßtemperatur 135°C, mobile Phase, Orthodichlorbenzol; Säule, TSK-Gel GMH 6-HT) gemessen.

4) MFR: gemäß JIS K 6758

5) Pelletisierung des PP-Pulvers:

Hinsichtlich der Pelletisierung des durch Polymerisation erhaltenen PP-Pulvers wurde das Vermischen und Granulieren unter Verwendung der nachfolgenden Formulierung für die Additive durchgeführt, sofern nicht anders angegeben:

Ein phenolischer Wärmestabilisator (4 g) und Calciumstearat (4 g) wurden zu einem PP-Pulver (4 kg) gegeben und anschließend wurde die Mischung bei Raumtemperatur fünf Minuten mittels eines Hochgeschwindigkeitsrührers (Henschel-Mischer (Handelsname)) gemischt und die Pelletisierung der erhaltenen Mischung erfolgte mittels eines Ein-Schnecken-Extruders mit einem Schneckendurchmesser von 40 mm unter Erhalt von Pellets.

6) Herstellung von Teststücken zum Messen der
physikalischen Eigenschaften von spritzvergossenen
Produkten:

Die bei der obigen Pelletisierung erhaltene Probe wurde mittels einer von Nippon Seikosho Company hergestellten

"screw in-line" Spritzgußvorrichtung bei einer Temperatur von 230°C und einer Formtemperatur von 50°C unter Herstellung von definierten Teststücken geformt, und anschließend wurde das Teststück in einer Kammer mit konstanter Feuchte (RH 50 %) und einer konstanten Temperatur (Raumtemperatur 23°C) während 72 Stunden konditioniert, und das erhalten Teststück wurde zur Messung der physikalischen Eigenschaften verwendet.

7) Methode zum Messen der physikalischen

Eigenschaften von spritzvergossenen Produkten:

- i) Biegemodul: gemäß JIS K 7203
(Einheit: [(MPa) (Kgf/cm²)])
- ii) Biegefestigkeit: gemäß JIS K 7203
(Einheit: [(MPa) (Kgf/cm²)])
- iii) Zugfestigkeit: gemäß JIS K 7113
(Einheit: [(MPa) (Kgf/cm²)])
- iv) Rockwell-Härte (R-Skala):
gemäß JIS K 7202
- v) Formbeständigkeit in der Wärme (HDT):
bei $4,6 \times 10^{-4}$ kg/m²
gemäß JIS K 7207
(4,6 kg/cm²) (Einheit: °K)
- vi) Izod-Schlagfestigkeit:
gemäß JIS K 7110 (23°C)
(Einheit: N.m/n)

8) Methode zum Messen der physikalischen

Eigenschaften von Filmen:

- i) Young's Modul: gemäß ASTM D-888
(Einheit: [(MPa) (Kgf/cm²)])
- ii) Streckspannung: gemäß ASTM D-882
(Einheit: [(MPa) (Kgf/mm²)])
- iii) Trübung: gemäß ASTM D-1003
(Einheit: %)

iv) Stanz-Schlagfestigkeit:

gemäß ASTM D-781

(Einheit: [(MPa)(Kgf/mm²)])9) Methode zum Messen der physikalischen
Eigenschaften von Fasern:

Feinheit: gemäß JIS Z 1533-1970

Zugfestigkeit: gemäß JIS Z 1533-1970 (Einheit: N/d)

Dehnung: gemäß JIS Z 1533-1970 (Einheit: %)

10 % Young's Modul:

gemäß JIS Z 1533-1970 (Einheit: N/d)

Prozent-Wärmeschrumpf:

(1) Ein zu messendes Filament wird auf ein Metallmaßstück oder ein Meßband horizontal gelegt; ein Endes des Filaments wird fixiert und anschließend wird ein Gewicht von 30 bis 50 g an dem anderen Ende befestigt und vertikal daran gehängt in einer umgekehrten L-Weise; bei einem Stadium, bei dem das Filament gestreckt in horizontaler Richtung ist, werden aus dem Filament bei einer Entfernung von 1 Meter zwischen den Markierungsmarken Markierungsmarken angebracht.

(2) Das Filament mit den daran angebrachten Markierungsmarken wird in einen Ofen eingebracht, der auf eine bestimmte Testtemperatur eingestellt ist, und während 50 Minuten erhitzt.

(3) Das erhaltene Filament wird aus dem Ofen entnommen und auf Raumtemperatur gekühlt, und anschließend wird

wiederum die Entfernung zwischen den Markierungsmarken in dem Filament nach der vorerwähnten Methode (1) gemessen, und die Verringerung des Anteils der Länge vor und nach dem Erhitzen in dem Ofen wird berechnet.

$$\text{Prozentsatz des Wärmeschrumpfes (\%)} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

darin bedeute A: Entfernung zwischen den Markierungsmarken vor dem Erhitzen (1.000 mm)
 B: Entfernung zwischen den Markierungsmarken nach dem Erhitzen (mm)

Das hochkristalline PP gemäß der vorliegenden Erfindung kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Ausführungsformen werden in den Beispielen 1 bis 9 gezeigt.

Beispiel 1

(1) Herstellung des Katalysators:

n-Hexan (600 ml), Diethylaluminium-Monochlorid (DEAC) (0,50 Mol) und Diisoamylether (1,30 Mol) wurden bei 25°C eine Minute vermischt und anschließend bei der gleichen Temperatur 5 Minuten umgesetzt unter Erhalt einer Reaktionsflüssigkeit (I) (Mol-Verhältnis von Diisoamylether/DEAC: 2,6). TiCl_4 (4,5 Mol) wurden in einen mit Stickstoff gespülten Reaktor eingegeben, und anschließend wurde dieser auf 35°C erwärmt und dazu wurde tropfenweise die Gesamtmenge der vorher angegebenen Reaktionsflüssigkeit (I) über einen Zeitraum von 300 Min. gegeben, wobei man die Mischung 60 Min. bei der gleichen

Temperatur hielt und dann die Temperatur auf 85°C erhöhte und eine weitere Stunde die Mischung umsetzte, und dann das erhaltene Material auf Raumtemperatur kühlte, die überstehende Flüssigkeit entfernte, n-Hexan (4.000 ml) zugab, die überstehende Flüssigkeit durch Dekantieren entfernte, das Waschverfahren viermal wiederholte unter Erhalt eines Festproduktes (II) (190 g). Das gesamte Produkt (II) wurde in n-Hexan (300 ml) suspendiert, und zu der Suspension wurde Diisooamylether (290 g) und TiCl_4 (350 g) bei 20°C während etwa einer Minute gegeben und die Mischung wurde eine Stunde bei 75°C umgesetzt. Das erhaltene Material wurde auf Raumtemperatur (20°) nach Beendigung der Umsetzung gekühlt, die überstehende Flüssigkeit wurde durch Dekantieren entfernt, n-Hexan (4.000 ml) wurden zugegeben, und die Mischung wurde 10 Minuten gerührt und dann stehengelassen. Das Entfernen der überschüssigen Flüssigkeit wurde fünfmal wiederholt, und das erhaltene Material wurde dann unter vermindertem Druck unter Erhalt eines Festproduktes (III) getrocknet.

(2) Herstellen eines voraktivierten Katalysators:

In einen mit schrägen Rührschaufeln ausgerüsteten 20-Liter-Reaktor aus rostfreiem Stahl, der mit Stickstoffgas gespült worden war, wurden n-Hexan (15 l), Diethylaluminium-Monochlorid (42 g) und das vorher erhaltene Festprodukt (III) (30 g) bei Raumtemperatur (20°C) zugegeben, und anschließend wurde Propylen (30 g) mit einer Geschwindigkeit von 0,5 g/Min. während 60 Min. eingeleitet, und es wurde die Mischung weitere 8 Stunden gerührt und nichtumgesetztes Propylen und n-Hexan wurden unter vermindertem Druck entfernt, wobei man einen voraktivierten Katalysator (IV) erhielt (etwa 1 g Propylen pro g des Festproduktes (III) reagierten).

(3) Propylen-Polymerisation:

In ein Polymerisationsgefäß von 250 l aus rostfreiem Stahl, der mit einem Turbinenrührer ausgerüstet und mit Stickstoffgas gereinigt worden war, wurde n-Hexan (100 l) vorgelegt und dann wurde Diethylaluminium-Monochlorid (20 g), der voraktivierte Katalysator (IV) (40 g) und Methyl-p-toluylat (40,0 g) als aromatischer Carboxylsäureester zugegeben, und anschließend wurde die Temperatur auf 40°C erhöht und Propylen wurde bis zu einem Gesamtdruck von 0,98 MPa×G (10 kg/cm^2 G) eingeführt. Die Polymerisation erfolgte bei 40°C unter einem Druck von 0,08 MPa×G (10 kg/cm^2 G) während 15 Minuten und weiterhin wurde in einer Polymerisation der zweiten Stufe Wasserstoff (250 Nl) zugegeben und die Temperatur auf 50°C erhöht und die Polymerisation weitere 3 Stunden und 45 Minuten durchgeführt. Anschließend wurde Methanol (25 l) zugegeben und die Temperatur auf 90°C erhöht, und nach 30 Minuten wurden 20 Gew.-% einer wäßrigen NaOH-Lösung (100 g) zugegeben, und die Mischung wurde 20 Minuten gerührt und gereinigtes Wasser (50 l) wurden zugegeben. Restliches Propylen wurde abgelassen, und die erhaltene wäßrige Schicht wurde abgezogen und gereinigtes Wasser (50 l) wurden zugegeben, und das Wasserwaschen der Mischung unter Rühren erfolgte während 10 Minuten. Die wäßrige Schicht wurde abgezogen und nochmals gereinigtes Wasser (50 l) zugegeben, und das Wasserwaschen der Mischung unter Rühren erfolgte während 10 Minuten. Dann wurde die wäßrige Phase abgezogen und anschließend die PP-n-Hexan-Aufschlammung. Diese wurde filtriert und getrocknet unter Erhalt von PP-Pulver (MFR = 1,4, Ausbeute 35 kg).

Vergleichsbeispiel 1

Propylen wurde unter den in Tabelle 1 angegeben Herstellungsbedingungen polymerisiert unter Erhalt eines PP-Pulvers (32 kg).

Bei dem gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen PP-Pulver wurde MFR, IR-tau, IR-tau der ersten Fraktion und M_{wl}/M_{wo} gemessen. Weiterhin wurden aus dem PP-Pulver Pellets hergestellt und aus diesen Pellets wurden definierte Teststücke zum Messen der physikalischen Eigenschaften von spritzvergossenen Produkten hergestellt, um deren mechanische-physikalische Eigenschaften zu messen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiele 2, 3, 4, 5 und 6

In den Beispiele 2 bis 5 wurde Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, daß bei den Herstellungsbedingungen des Beispiels 1 die Menge an Wasserstoff während der zweiten Polymerisationsstufe wie in Tabelle 1 gezeigt wird, verändert wurde. Weiterhin wurde im Beispiel 6 Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, daß bei den Herstellungsbedingungen des Beispiels 1 die Menge des voraktivierten Katalysators nur die Hälfte betrug, und die Zugabe des Carboxylsäureesters fortgelassen wurde, und die Menge an Wasserstoff wurde, wie in Tabelle 1 angegeben, verändert. Mit dem so erhaltenen PP-Pulver wurde MFR, IR-tau, IR-tau der ersten Fraktion und das Verhältnis M_{wl}/M_{wo} gemessen und aus den aus dem PP-Pulver hergestellten Pellets wurden definierte Teststücke hergestellt, und die mechanischen-physikalischen

Eigenschaften von spritzvergossenen Produkten wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1. gezeigt.

Vergleichsbeispiele 2, 3 und 4

Drei Arten PP-Pulver, die im Handel erhältlich waren und hergestellt wurden von Chisso Corporation
(Vergleichsbeispiel 2: PP-Pulver (A) für einen Grad A 5012,
MFR = 2,2; Vergleichsbeispiel 3: PP-Pulver (B) für einen Grad K 1016, MFR = 5,8; und Vergleichsbeispiel 4: PP-Pulver (C) für einen Grad K 1800, MFR = 21,5) wurden pelletisiert und es wurden daraus Teststücke hergestellt.

Bei den vorerwähnten Arten von PP-Pulver wurde MFR, IR-tau, IR-tau der ersten Fraktion und das Verhältnis von M_{wl}/M_{wo} in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Weiterhin wurde aus den daraus hergestellten Pellets definierte Teststücke durch Spritzvergießen hergestellt, um deren mechanische-physikalische Eigenschaften zu messen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiele 7 und 8 und Vergleichsbeispiel 5

Im Beispiel 7 wurde in ein 50-Liter-Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl, der mit einem Turbinenrührer ausgerüstet war und mit Stickstoffgas gereinigt worden war, Propylen (18 kg), Diethylaluminiumchlorid (6 g), dem H_2S (0,0008 Mol) und Kollidin (0,0008 Mol) zuvor eingemischt worden waren, und der voraktivierte Katalysator von Beispiel 1 (5 g) bei Raumtemperatur zugegeben, und anschließend wurde die Temperatur auf 45°C erhöht und die Mischung 15 Minuten unter Aufrechterhaltung

dieser Temperatur polymerisiert. Dann wurde Wasserstoff (80 Nl) zugegeben und das erhaltene Material wurde 3 Stunden und 45 Min. polymerisiert, und anschließend wurde nichtumgesetzte Propylen abgezogen. Isobutanol (15 l) wurden zugegeben und die Mischung wurde bei 90°C 1 Stunde umgesetzt und dann wurden 20 Gew.-% einer wäßrigen NaOH-Lösung (40 ml) zugegeben und die Mischung 20 Minuten gerührt, und dann wurde gereinigtes Wasser (10 l) zugegeben und die Mischung 10 Minuten gerührt. Die erhaltene wäßrige Schicht wurde abgezogen, und das Waschen wurde zweimal mit gereinigtem Wasser (10 l) und Abziehen desselben wiederholt, und anschließend wurde eine PP-Isobutanolaufschlammung abgezogen, filtriert und getrocknet, wobei man PP-Pulver (6,1 kg) erhielt.

Beispiel 8 wurde in gleicher Weise wie Beispiel 7 durchgeführt mit der Ausnahme, daß bei den Bedingungen des Beispiels 7 ein Diethylaluminium-Monochlorid verwendet wurde, das weder H_2S noch Kollidin enthielt und die in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen angewendet wurden.

Vergleichsbeispiel 5 wurde in gleicher Weise wie Beispiel 8 durchgeführt mit der Ausnahme, daß bei den Bedingungen des Beispiels 8 die Menge des zugegebenen Propylens auf 16 kg verändert wurde, die Polymerisation in der ersten Stufe fortgelassen wurde und die in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen angewendet wurden. Hinsichtlich der nach den Beispielen und Vergleichsbeispielen jeweils erhaltenen PP-Pulver wurde MFR, IR-tau, IR-tau der ersten Fraktion und das Verhältnis M_{w1}/M_{wo} gemessen. Die jeweiligen PP-Pulver wurden pelletisiert und es wurden Teststücke zum Messen der physikalischen Eigenschaften von definierten spritzvergossenen Produkten aus den erhaltenen Pellets, um deren mechanische-physikalische Eigenschaften zu messen. Die Ergebnisse werden zusammengefaßt in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 9 und Vergleichsbeispiel 6

In ein 50-Liter-Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl, das mit ankerförmigen Rührschaufeln ausgerüstet war und mit Stickstoffgas gereinigt worden war, wurde PP-Pulver (300 g), erhalten gemäß Vergleichsbeispiel 1, zugegeben. Anschließend wurde fünfmal Propylengas ($0,49 \text{ MPa} \times \text{G}$) ($5 \text{ kg/cm}^2 \times \text{G}$) aufgepreßt, wobei der Druck abfiel auf $0 \text{ (MPa} \times \text{G)}$ ($\text{kg/cm}^2 \times \text{G}$) und anschließend wurde Diethylaluminiumchlorid (6 g) zugegeben, und der voraktivierte Katalysator des Beispiels 1 (4 g) und Methyl-p-anisat (2 g) wurden bei Raumtemperatur zugegeben. Die Temperatur wurde auf 60°C erhöht und der Inhalt wurde mit Propylengas auf einen Druck von $1,96 \text{ MPa} \times \text{G}$ ($20 \text{ kg/cm}^2 \times \text{G}$) gebracht, und die Polymerisation wurde 20 Minuten bei 60°C durchgeführt. Dann wurde Wasserstoffgas (45 Nl) zugegeben, und die Polymerisation wurde während 3 Stunden und 45 Min. bei 60°C bei einem Druck von $1,96 \text{ MPa} \times \text{G}$ ($20 \text{ g/cm}^2 \times \text{G}$) durchgeführt. Anschließend wurde nichtumgesetztes Propylengas abgezogen und Propylenoxid (10 g) und Wasser (30 g) zugegeben und die Mischung 30 Minuten bei 95°C gerührt. Stickstoffgas wurde darüber geleitet zum Trocknen und das erhaltene Material wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das PP-Pulver gewonnen.

Vergleichsbeispiel 6 wurde in gleicher Weise wie Beispiel 9 durchgeführt, wobei jedoch die erste Polymerisationsstufe fortgelassen wurde, und die Herstellungsbedingungen wie in Tabelle 2 für Vergleichsbeispiel 6 gezeigt wird, verändert wurden. Von den jeweiligen PP-Pulvern des Beispiels und des Vergleichsbeispiels wurde MFR, IR-tau, IR-tau der ersten Fraktion und das Verhältnis M_{w1}/M_{wo} gemessen.

Weiterhin wurden die jeweiligen PP-Pulver pelletisiert und zum Messen der mechanischen physikalischen Eigenschaften wurden aus den erhaltenen PP-Pellets definierte spritzvergossene Produkte hergestellt. Die Ergebnisse werden zusammengefaßt in Tabelle 2.

Wie aus den Ergebnissen der Tabellen 1 und 2 hervorgeht, haben die Formkörper, die aus dem erfindungsgemäßen vorkristallinen PP hergestellt wurden, nicht nur bei Raumtemperatur eine überlegene Steifheit, sondern auch eine weitüberlegene Steife insbesondere bei 80°C.

Beispiele 10 und 11 und Vergleichsbeispiele 7 und 8

In den Beispielen 10 und 11 wurde Homo-PP zunächst in gleicher Weise wie in den Beispielen 1 bis 5 hergestellt, und anschließend wurde ein Ethylen-Propylen-statistisches Copolymer (RC-Teil) durch Polymerisation hergestellt, so daß das statistische Copolymer eine Zusammensetzung aus 60 Gew.-% Ethylen und 40 Gew.-% Propylen hatte, und der Gehalt an Gesamtethylen in dem erhaltenen Blockcopolymer im fertigen 8 Gew.-% betrug. Man erhielt ein Pulver aus dem Blockcopolymer.

In den Vergleichsbeispielen 7 und 8 wurde Homo-PP zunächst in gleicher Weise wie im Vergleichsbeispiel 1 erhalten, und dann wurde nacheinander ein Ethylen-Propylen-statistisches Copolymer (RC-Teil) durch Polymerisation hergestellt, so daß der RC-Teil eine Zusammensetzung hatte, die aus 60 Gew.-% Ethylen und 40 Gew.-% Propylen bestand, wobei der Anteil an Gesamtethylen in dem erhaltenen Blockcopolymer 8 Gew.-% betrug, und man ein Pulver des Blockcopolymers erhielt.

Die jeweiligen Anteile der Homo-PP's dieser Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden abgezogen und dann gereinigt und getrocknet wie in Beispiel 1 unter Erhalt von PP-Pulvern, und diese wurden hinsichtlich von MFR, IR-tau, IR-tau der ersten Fraktion und des Verhältnisses von M_{wl}/M_{wo} gemessen.

Weiterhin wurden die MFR's von Pulver und von Blockcopolymeren, die aus obigen PP-Pulvern erhalten wurden, gemessen. Weiterhin wurden die Blockcopolymere pelletisiert und es wurden Teststücke zum Messen der physikalischen Eigenschaften von definierten, spritzvergossenen Produkten aus den Pellets hergestellt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 gezeigt.

Aus Tabelle 3 wird ersichtlich, daß es bisher schwierig war, bei Blockcopolymeren deren Steifheit zu erhöhen, ohne die Schlagfestigkeitseigenschaften zu erniedrigen. Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, wurde bei den Blockcopolymeren der vorliegenden Erfindung, die einen hohen kristallinen PP-Anteil als Homo-PP-Teil enthalten, die vorhergehende Schwierigkeit überwunden, und die Blockcopolymere der Beispiele 10 und 11 sind nicht nur hinsichtlich der Steifheit bei Raumtemperatur denen der Vergleichsbeispiele 7 und 8 überlegen, sondern insbesondere auch hinsichtlich der Steifheit bei hohen Temperaturen weit überlegen.

Beispiele 12, 13 und 14

Das in Beispiel 5 erhaltene PP-Pulver wurde pelletisiert und bei dieser Pelletisierung wurde Aluminium-p-tert.-butylbenzoat (0,3 Gew.-%) (Beispiel 12) als Kernbildungsmittel oder Talkum (20 Gew.-%) (Beispiel 13) oder Calciumcarbonat (20 Gew.-%) (Beispiel 14)

zusätzlich zu dem bei der Pelletisierung verwendeten Additiv zugegeben. Es wurden Teststücke durch Spritzgießen hergestellt. Die Ergebnisse der Messungen der physikalischen Eigenschaften werden in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiele 9, 10 und 11

Das im Vergleichsbeispiel 4 verwendete PP-Pulver wurde pelletisiert, aber bei dieser Pelletisierung wurden die zusätzlichen Additive in den angegebenen Mengen zugegeben:

Vergleichsbeispiel 9: Aluminium-p-tert.-butylbenzoat
(0,3 Gew.-%);

Vergleichsbeispiel 10: Talkum (30 Gew.-%); und

Vergleichsbeispiel 11: CaCO_3 (40 Gew.-%).

Die Ergebnisse der Messungen der mechanischen physikalischen Eigenschaften werden in Tabelle 4 gezeigt.

Aus den Ergebnissen von Beispiel 5 in Tabelle 1 und den Beispielen 12, 13 und 14 in Tabelle 4 ist offensichtlich, daß die Wirksamkeit der Kernbildung und die Wirksamkeit von Füllstoffen bei dem hochkristallinen PP ebenso wie im Falle von üblichem PP festgestellt wird, und durch Zugabe dieser Stoffe ist es möglich, die Steifheit des hohen kristallinen PP's weiter zu verbessern. Wie weiterhin aus dem Vergleich von Beispiel 13 mit Vergleichsbeispiel 10 und von Beispiel 14 mit Vergleichsbeispiel 11 hervorgeht, ist es bei Verwendung von hochkristallinem PP möglich, die Steifheit in gleichem Ausmaß wie bei üblichem PP zu erzielen nur dadurch, daß man eine geringere Menge an Füllstoff zugibt.

Beispiele 15, 16 und 17

Pulver aus den im Beispiel 11 erhaltenen Ethylen-Propylen-Blockcopolymer wurde pelletisiert, und in diesem Falle wurden die zusätzlichen Additive in den angegebenen Mengen zugegeben:

Beispiel 15: Aluminium-p-tert.-butylbenzoat
(0,3 Gew.-%);

Beispiel 16: Talkum (20 Gew.-%); und

Beispiel 17: CaCO_3 (20 Gew.-%).

Die Messungen der mechanischen physikalischen Eigenschaften werden in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiele 12, 13 und 14

Das im Vergleichsbeispiel 8 erhaltene Pulver aus Ethylen-Propylen-Blockcopolymer wurde pelletisiert, wobei die nachfolgenden Additive in den angegebenen Mengen zugegeben wurden:

Vergleichsbeispiel 12: Aluminium-p-tert.-butylbenzoat
(0,3 Gew.-%);

Vergleichsbeispiel 13: Talkum (30 Gew.-%); und

Vergleichsbeispiel 14: CaCO_3 (40 Gew.-%).

Die Messungen der physikalischen Eigenschaften werden in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 15

Ein im Handel erhältliches hochschlagfestes Polystyrol (Handelsname: Styron 492) wurde spritzvergossen und es

wurden Teststücke hergestellt und anschließend deren physikalische Eigenschaften gemessen. Die Messungen werden in Tabelle 4 gezeigt.

Im Falle des Blockcopolymers, enthaltend hochkristallines PP als Homo-PP-Anteil, ist es auch möglich, die Steifheit noch weiter zu erhöhen, ohne daß man die Schlagfestigkeitseigenschaften verschlechtert aufgrund der Wirksamkeit von Kernbildung und der Wirksamkeit von Füllstoffzugabe (s. Meßwerte der physikalischen Eigenschaften in Beispiel 11 in Tabelle 3 und bei den Beispielen 15, 16 und 17 in Tabelle 4). Weiterhin ist es bei Verwendung dieser Blockcopolymere möglich, die Menge der zugegebenen Füllstoff merklich zu vermindern und dabei doch die Festigkeit auf nahezu gleichem Gehalt zu halten wie bei üblichen Blockcopolymeren. So ist es möglich, die Menge des zugegebenen Talkums um 10 Gew.-% zu vermindern (s. Beispiel 16 und Vergleichsbeispiel 13), und es ist möglich, die Menge des zugegebenen CaCO_3 um 20 Gew.-% zu vermindern (s. Beispiel 17 und Vergleichsbeispiel 14). Weiterhin haben die erfindungsgemäßen Blockcopolymere eine wesentlich höhere Biegefestigkeit und einen höheren Biegemodul bei hohen Temperaturen (z.B. 80°C) im Vergleich zu üblichen Blockcopolymeren. Der feste Griff beim Erwärmen erweitert das Anwendungsgebiet von PP in erheblichem Maße. So ist es beispielsweise möglich, die Anwendung auf dem Gebiet von hochschlagfestem Polystyrol und ABS zu erweitern. Das in Vergleichsbeispiel 15 gezeigte Polymer ist ein hochschlagfestes Polystyrol. Das hochkristalline PP der vorliegenden Erfindung hat nahezu die gleiche Steifheit bei 23°C wie das Polystyrol (s. Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiel 15) und im Fall, daß das Blockcopolymer der vorliegenden Erfindung

hauptsächlich aus hochkristallinem PP aufgebaut ist, wird es durch die Zugabe von Füllstoff möglich, eine Steifheit zu entwickeln, welche die gleiche oder sogar größer ist als bei dem vorerwähnten Polystyrol.

Beispiel 18 und Vergleichsbeispiel 16

Im Beispiel 18 wurde das in Beispiel 4 verwendete PP-Pulver verwendet, und im Beispiel 16 wurde ein im Handel erhältliches von Chisso Corporation hergestelltes PP-Pulver (Bezeichnung: K1008, MFR=10,3) verwendet. Zu den jeweiligen PP-Pulvern (5 kg) wurde ein phenolischer Wärmestabilisator (0,005 kg), Calciumstearat (0,005 kg) und feines Pulver aus Siliciumdioxid (durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 0,1,um) (0,01 kg) gegeben und dann wurde pelletisiert. Die erhaltenen Pellets wurden zu Filmen auf einer Filmherstellungsvorrichtung von Yamaguchi Seisakusho Company (Handelsname: CYT) mit einer Düsentemperatur von 215°C und einer Kühlwassertemperatur von 20°C unter Herstellung von Blasfolien mit einer gefalteten Breite von 150 mm und einer Dicke von 30,um verarbeitet. Der Film wurde in einem Raum mit konstanter Temperatur (Raumtemperatur 23°C) und konstanter Feuchte (relative Feuchte 50%) 72 Stunden konditioniert und dann wurden die physikalischen Eigenschaften, wie sie in Tabelle 5 gezeigt werden, gemessen. Die Meßwerte des Films werden in Tabelle 5 gezeigt.

Das Young's Modul in Beispiel 18 ist wesentlich stärker verbessert als im Vergleichsbeispiel 16.

Beispiel 19 und Vergleichsbeispiel 17

In Beispiel 19 wurde das in Beispiel 1 verwendete PP-Pulver verwendet, und im Vergleichsbeispiel 17 wurde

ein im Handel erhältliches PP-Pulver, hergestellt von Chisso Corporation (Handelsbezeichnung: A5012, MFR=2,2) verwendet.

Zu den jeweiligen PP-Pulvern (5 kg) wurde in phenolischer Wärmestabilisator (0,005 kg), Calciumstearat (0,005 kg) und feines Siliciumdioxidpulver (durchschnittliche Teilchengröße: 0,1,um) (0,0075 kg) gegeben und dann wurde pelletisiert. Die erhaltenen Pellets wurden auf einer Folienherstellungsmaschine mit einer T-Düse bei einer Harztemperatur von 250°C extrudiert und dann mit einer Kühlwalze bei 20°C abgeschreckt unter Erhalt von Blättern mit einer Dicke von 1 mm. Die Blätter wurden mit Heißluft 70 Sekunden auf 150°C erhitzt und dann in einer biaxialen Streckvorrichtung um das Siebenfache sowohl in der Längsrichtung als auch in der Breite gereckt unter Erhalt von biaxial orientierten Folien mit einer Dicke von 20,um. Die Folien wurden in einer Kammer mit konstanter Temperatur (Raumtemperatur, 23°C) und konstanter Feuchte (relative Feuchte 5 %) 72 Stunden konditioniert, und dann wurden die physikalischen Eigenschaften der Filme, wie dies in Tabelle 5 gezeigt wird, gemessen. Die Meßergebnisse der physikalischen Eigenschaften der Filme werden in Tabelle 5 gezeigt.

Selbst wenn man das erfindungsgemäße hochkristalline PP für biaxial orientierte Folien anwendet, wird das Young's Modul merklich verbessert, und der sekundäre Prozentsatz des Wärmeschrumpfes bei hohen Temperaturen wird in erheblichem Maße verringert; infolgedessen ist es möglich, die Trockentemperatur bei dem Stadium einer sekundären Verarbeitung, wie beim Drucken usw., zu erhöhen und dadurch die Verarbeitungszeit zu verkürzen.

Beispiel 20 und Vergleichsbeispiel 18

In Beispiel 20 wurde das in Beispiel 3 verwendete PP-Pulver verwendet, und im Vergleichsbeispiel 18 wurde ein PP-Pulver des Handels, hergestellt von Chisso Corporation (Handelsname: K1015; MFR=5,8) verwendet. Die jeweiligen PP-Pulver (4 kg) wurde pelletisiert, und dann wurden die erhaltenen Pellets auf einem Extruder mit einem Bohrungsdurchmesser von 50 mm, einem Düsendurchmesser von 9,5 mm und einer Lochzahl von 150 extrudiert unter Erhalt von ungereckten Filamenten mit 15 d/f, und anschließend wurden die Filamente auf einer gewöhnlichen Streckvorrichtung um das Fünffache, Sechsfache und Siebenfache der ursprünglichen Länge gestreckt, und anschließend wurden die gestreckten Filamente einer Wärmebehandlung mit einer 5 %-igen Entspannung unterworfen, wobei sie auf einer Heizplatte mit einer Oberflächentemperatur von 130°C gehalten wurden, unter Erhalt von Filamenten mit 3 bis 6 d. Die Reißfestigkeit und der Prozentsatz des Wärmeschrumpfes wurde, wie in Tabelle 6 gezeigt, gemessen, und die Meßergebnisse werden in Tabelle 6 gezeigt.

Der Prozentsatz des Wärmeschrumpfes in Beispiel 20 ist niedriger als in Vergleichsbeispiel 18, und insbesondere wird der Unterschied bei einem Erhöhen der Temperatur deutlich. Ebenfalls sind auch die Reißfestigkeit und das Young's Modul höher.

Anstelle der Filamente der vorliegenden Erfindung können auch Stapelfasern oder Fasern mit ungleichmäßigem Querschnitt, wie man sie durch Schmelzspinnen von PP erhält, gestreckte Filamente und wärmebehandelte Filamente verwendet werden, sowie auch Produkte, die man aus den

vorhergehenden erhält, und da der Prozentsatz des Wärmeschrumpfes in erheblichem Maße verbessert ist, ist es möglich, die Wärmebehandlung bei höherer Temperatur bei der Trocknungsstufe im Herstellungsverfahren von Produkten wie Teppichen zu erhöhen, und dadurch kann man eine Verbesserung der Produktivität erwarten.

Tabelle 1 Herstellungsbedingungen von hochkristallinem
PP und dessen physikalische Eigenschaften

		Beispiel						Vergleichs- beispiel
		1	2	3	4	5	6	1
Art des Carboxylsäureesters Menge d. Carboxylsäureesters (g) Menge d. voraktiviert. Katalys. (g)		A	A	A	A	A	-	-
		40	40	40	40	40	-	-
		40	40	40	40	40	20	20
Erste Polymerisationsstufe	Polymerisations- temp. (°C) Zeit Menge an H ₂ (Nl)	40 15Min. 0	40 15Min. 0	40 15Min. 0	40 15Min. 0	40 15Min. 0	40 15Min. 0	
Zweite Polymerisationsstufe	Polymerisations- temp. (°C) Zeit Menge an H ₂ (Nl)	50 3 3/4h 250	50 3 3/4h 300	50 3 3/4h 450	50 3 3/4h 600	50 3 3/4h 900	50 3 3/4h 150	
Ausbeute C.Y.	(kg) (g/g)	35 1750	33 1650	35,6 1780	36,6 1830	30 1500	31 3100	32 3200
MFR (g/10 Min.)		1,4	2,4	5,8	10,5	29	2,1	3,0
IR-tau von unfractionierter Probe		0,976	0,983	0,985	0,991	1,002	0,965	0,947
IR-tau der ersten Fraktion		1,010	1,020	1,028	1,041	1,052	0,980	0,961
M _{w1} /M _{w0} der ersten Fraktion		4,26	5,52	6,09	7,67	8,93	3,62	1,40
Biegemodul :(23°C) MPA :(80°C) MPA		1860 530	1910 554	2020 569	2080 570	2230 618	1570 451	1390 402
Bieg festigk.:(23°C) MPA :(80°C) MPA		48,5 17,6	51,0 18,5	53,0 19,6	56,1 20,6	57,4 22,1	43,2 13,7	40,7 12,0
Zugfestigkeit (MPa) Härte (R-Skala) HDT (°C) I.I. (N . m/m)(x 10 ³)		38,8 110 130 4,1	39,5 112 131 3,9	40,0 113 132 3,5	40,2 116 133 2,7	41,7 118 136 2,6	36,3 105 120 4,1	34,3 101 114 3,9

(Anmerkung) A: Methyl-p-toluylat, B: Methyl-p-anisat

Tabelle 2 Herstellungsbedingungen von hochkristallinem PP und dessen physikalische Eigenschaften

	Vergleichsbeispiel				Beispiel			Vergl.-Beisp.	Beispiel	Vergl.-Beisp.
	2	3	4		7	8	5			6
Art des Carboxylsäureesters	PP	PP	PP		-	A	A		B	B
Menge d. Carboxylsäureesters (g)	Puder	Puder	Puder		-	3	0,1		4	4
Menge d. voraktiviert. Katalys. (g)	(A)	(B)	(C)		5	3	1,5		2	2
Polymerisations- temp. (°C)										
Erste Polymerisationsstufe					45	60			60	
Zeit					15Min.	10Min.			20Min.	
Menge an H ₂ (Nl)					0	0			0	
Polymerisations- temp. (°C)										
Zweite Polymerisationsstufe					45	60	70		60	60
Zeit					3 3/4h	3 3/4h	4 h		3 3/4h	4 h
Menge an H ₂ (Nl)					80	100	50		45	40
Ausbeute (kg)					6,1	5,8	5,5		4,3	4,4
C.Y.. (g/g)					2440	3867	7300		2150	2200
MFR (g/10 Min.)	2,2	5,8	21,5		2,2	2,5	2,1		6,8	7,0
IR-tau von unfractionierter Probe	0,935	0,943	0,949		0,965	0,975	0,932		0,958	0,955
IR-tau der ersten Fraktion	0,956	0,969	0,961		0,983	0,994	0,946		0,983	0,966
M _w /M _{wo} der ersten Fraktion	1,52	1,80	2,10		3,26	3,78	1,40		4,60	1,60
Biegemodul : (23°C) MPA	1170	1270	1340		1490	1520	1120		1450	1180
: (80°C) MPA	345	363	377		441	454	327		413	350
Biegefestigk.: (23°C) MPA	35,1	37,3	38,2		41,3	42,2	34,1		41,3	35,0
: (80°C) MPA	10,4	10,9	12,5		13,5	14,4	8,8		12,8	9,8
Zugfestigkeit (MPa)	30,9	31,8	32,2		43,2	43,9	30,4		33,4	31,1
Härte (R-Skala)	98	100	103		103	105	97		105	98
HDT (°C)	110	112	115		122	124	108		121	110
I.I. (N . m/m)(x 10 ³)	4,1	3,4	2,7		4,2	4,0	4,1		3,3	3,2

(Anmerkung) A: Methyl-p-tolylat, B: Methyl-p-anisat

Tabelle 3
Physikalische Eigenschaften von PP und
physikalische Eigenschaften von spritzvergossenen Produkten

		Beispiel		Vergleichsbeispiel	
		10	11	7	8
Homo-PP-Anteil	MFR	19,5	7,1	20,5	76
	IR-tau von unfractionierter Probe.	0,995	1,003	0,957	0,964
	IR-tau der ersten Fraktion	1,043	1,060	0,964	0,966
	M_{w1}/M_{w0} der ersten Fraktion	8,10	9,90	1,82	1,33
MRF des fertigen Polymers (g/10 Min.)		9,0	28	9,3	30
Biegemodul: (23°C) MPa		1510	1450	1180	1110
: (80°C) MPa		470	417	273	265
Biegefestigk.: (23°C) MPa		46,0	44,6	30,4	29,4
: (80°C) MPa		15,2	14,7	10,3	9,8
Zugfestigkeit (MPa)		36,8	33,8	27,9	27,4
Härte (R-Skala)		100	100	96	95
HDT (°C)		128	121	103	100
I.I. (N . m/m) (x 10 ³)		9,3	8,1	9,0	7,8

Tabelle 4
Physikalische Eigenschaften von spritzvergossenen Produkten von PP

	Beispiel			Vergleichsbeispiel		
	12	13	14	9	10	11
MFR des fertigen Polymers (g/10 Min.)	28	23	22	23	21	15
Menge des zugeführten Kern- bildungsmittels (Gew.-%)	0,3	--	--	0,3	--	--
Menge d s zugefügten Talkums (Gew.-%)	--	20	--	--	30	--
Menge des zugefügten CaCO ₃ (Gew.-%)	--	--	20	--	--	40
Biegemodul: (23°C) MPa	2430	3590	2470	1590	3420	2460
: (80°C) MPa	686	883	775	422	637	520
Biegefestigk.: (23°C) MPa	59,0	62,0	53,6	46,9	54,7	40,2
: (80°C) MPa	20,6	21,6	20,8	15,2	14,7	13,7
Zugfestigkeit (MPa)	42,4	42,2	29,4	37,3	34,8	25,5
Härt (°C)	119	117	118	104	104	101
HDT (°C)	144	150	139	121	146	121
I.I. (N . m/m) (x 10 ³)	2,7	3,2	3,1	2,7	3,3	3,9

Tabelle 5
Physikalische Eigenschaften von PP und Eigenschaften von Filmen

	IPP Film		OPP Film	
	Beispiel 18	Vergleichsbeisp. 16	Beispiel 19	Vergleichsbeisp.- 17
MFR	102	103	1,4	1,6
IR-tau von unfrakt. Proben	0,989	0,945	0,980	0,934
IR-tau der ersten Fraktion	1,037	0,958	1,013	0,954
M_{w1}/M_{w0} der ersten Fraktion	7,56	1,60	4,60	2,98
Reckbarkeit	--	--	gut	gut
Trübung (%)	2,0	2,0	1,0	0,8
Young's M _{dul} (MPa)	940	7,20	3100	2300
Schlagfestigkeit (MPa)	50	52	86	88
Reißfestigkeit (MPa)	28	20	--	--
Prozentsatz des Wärmeschrumpfs (%)				
110°C	--	--	1,0	1,7
120°C	--	--	1,2	2,0
130°C	--	--	1,8	2,8
140°C	--	--	2,0	3,7

Tabelle 6
Physikalische Eigenschaften von PP und Eigenschaften von Filamenten

	Beispiel 20	Vergleichsbeispiel 18
MFR	5,5	5,4
IR-tau von unfrakt. Proben	0,983	0,940
IR-tau der ersten Fraktion	1,025	0,957
M_{w1}/M_{w0} der ersten Fraktion	5,97	1,90
Streckbarkeit	gut	gut
Streckverhältnis (Anzahl)	5	6
Feinheit (d)	3,65	3,59
Zugfestigkeit (N/d)($\times 10^{-2}$)	5,05	4,21
Dehnung (%)	2,39	3,07
10 % Young's Modul (N/d)	28	21
Prozentsatz des Wärmeschrumpfs (%)	0,233	0,389
110°C	1,5	3,5
120°C	1,8	7,1
130°C	4,3	13,1
140°C	5,8	17,8
150°C	10,5	31,7

Europäische Patentanmeldung
Nr. 88 100 454.3-2109

PATENTANSPRUCH

1. Hochkristallines Polypropylen, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Bedingungen (A) und (B) erfüllt:

- (A) seine Fließfähigkeit (MFR) und sein Extinktionsverhältnis entsprechend der Methode der Infrarotabsorptionsspektren (IR- tau; das Extinktionsverhältnis der Wellennummer von Infrarotstrahlen von 997 cm^{-1} zu denen von 973 cm^{-1} , d.h. A_{997}/A_{973}) entspricht der Gleichung $\text{IR- tau} \geq 0,0203 \log \text{MFR} + 0,950$ und seine Fließfähigkeit liegt im Bereich von 0,1 bis 200; und
- (B) wird eine verdünnte Lösung des Polypropylens, gelöst in Xylol in einer Konzentration von 0,2 Gew.-%/Vol.-% langsam mit einer Geschwindigkeit von 5°C/h unter Rühren und mit einer Umdrehungszahl von 300 Umdrehungen/Min. gekühlt, dann hat eine anfangs-niedergeschlagene Komponente von 2 bis 3 Gew.-% einen IR- tau-Wert von 0,97 oder mehr, und das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht (M_{w1}) der niedergeschlagenen Komponente und das (M_{wo}) des Polypropylens hat ein Verhältnis (M_{w1}/M_{wo}) von 3 oder mehr.